

Use of electrochemically oxidisable transition metal complexes - in systems for activating per:oxygen compounds, e.g., in oxidation, detergent and disinfectant solutions.

Patent Number : DE19613103

International patents classification : C11D-003/39 C11D-003/395 C11D-017/08 A01N-059/00 A61K-007/135 C09K-003/00 C11D-003/00 D06L-003/02

• Abstract :

DE19613103 A Use of a system, comprising: (a) a compound which, under perhydrolysis conditions, produces a peroxycarboxylic acid; and (b) transition metal complex compounds which are electrochemically oxidisable at a potential of 0.8-1.4 V with a maximum current density of at least 5 mA/cm²: (i) as an activator for peroxygen compounds (especially inorganic peroxygen compounds) in oxidation, detergent and disinfectant solutions; (ii) for bleaching of dye stains in washing of textiles, especially in aqueous, surfactant-containing liquors; or (iii) in cleaning solutions for hard surfaces (especially crockery) for bleaching of coloured stains, is new. Also claimed is a wash, cleaning and disinfecting composition comprising components (a) and (b) as above.

USE - Components (a) and (b) act as a bleach activator system for activation of peroxygen compounds. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19613103 A1 19971002 DW1997-45 C11D-003/395 11p * AP: 1996DE-1013103 19960401
WO9736987 A1 19971009 DW1997-46 C11D-003/39 Ger 32p
AP: 1997WO-EP01481 19970324 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
EP-968270 A1 20000105 DW2000-06 C11D-003/39 Ger FD:
Based on WO9736987 AP: 1997EP-0908290 19970324; 1997WO-EP01481 19970324 DSR: AT BE DE ES FR IT NL
JP2000507627 W 20000620 DW2000-36 C11D-017/08 26p FD:
Based on WO9736987 AP: 1997JP-0534890 19970324; 1997WO-EP01481 19970324

Priority n° : 1996DE-1013103 19960401

Covered countries : 19

Publications count : 4

Cited patents : DE3002271; EP-458397; WO9527775;
WO9606155; WO9623861; WO9700311; WO9700312

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
Inventor(s) : BLUM H; HILL K; MAYER B; NITSCH C;
PEGELOW U; RIEBE H; SPECKMANN H; WILDE A

• Accession codes :

Accession N° : 1997-481903 [45]
Sec. Acc. n° CPI : C1997-153260

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-B01D E05-L E05-M E05-S E05-T E10-C02A E10-C04J1 E10-C04J2 E31-B E31-C E31-H05 E31-K07 E35
Derwent Classes : D25 E19
Compound Numbers : 9745-A2301-M
9745-A2302-M 9745-A2303-M 9745-A2304-M 9745-A2305-M 9745-A2306-M
9745-A2307-M 9745-A2308-M

• Update codes :

Basic update code : 1997-45
Equiv. update code : 1997-46; 2000-06;
2000-36



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 13 103 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 11 D 3/395
C 11 D 3/39
D 06 L 3/02

⑲ Aktenzeichen: 196 13 103.0
⑳ Anmeldetag: 1. 4. 96
㉑ Offenlegungstag: 2. 10. 97

DE 196 13 103 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Speckmann, Horst-Dieter, Dr., 40764 Langenfeld,
DE; Blum, Helmut, 40595 Düsseldorf, DE; Hill,
Karlheinz, Dr., 40699 Erkrath, DE; Mayer, Bernd, Dr.,
40597 Düsseldorf, DE; Nitsch, Christian, Dr., 40591
Düsseldorf, DE; Pegelow, Ulrich, Dr., 40597
Düsseldorf, DE; Riebe, Hans-Jürgen, Dr., 40724
Hilden, DE; Wilde, Andreas, Dr., 40589 Düsseldorf,
DE

⑤④ Übergangsmetallkomplex-haltige Systeme als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen

⑤⑦ Übergangsmetallkomplexe, die elektrochemisch im Potentialbereich von 0,8 V bis 1,4 V mit maximalen Stromdichten von mindestens 5 mA/cm² oxidierbar sind, werden in Kombination mit unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernden Verbindungen als Aktivatoren für Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen verwendet. Die Mittel enthalten vorzugsweise 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-% derartiger Übergangsmetallkomplexe.

DE 196 13 103 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Bleichaktivator/Bleichkatalysator-Systemen aus unter Perhydrolysebedingungen peroxocarbonsäureliefernden Substanzen und bestimmten Komplexverbindungen von Übergangsmetallen zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen, insbesondere zum Bleichen von Farbandschmutzungen beim Waschen von Textilien, sowie Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die derartige Bleichaktivator/Bleichkatalysator-Systeme enthalten.

Anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Wasserstoffperoxid und fest Persauerstoffverbindungen, die sich in Wasser unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid lösen, wie Natriumperborat und Natriumcarbonat-Perhydrat, werden seit langem als Oxidationsmittel zu Desinfektions- und Bleichzwecken verwendet. Die Oxidationswirkung dieser Substanzen hängt in verdünnten Lösungen stark von der Temperatur ab; so erzielt man beispielsweise mit H_2O_2 oder Perborat in alkalischen Bleichflotten erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 80°C eine ausreichend schnelle Bleiche verschmutzter Textilien. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Oxidationswirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen durch Zusatz sogenannter Bleichaktivatoren verbessert werden, die in der Lage sind, unter den angesprochenen Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren zu liefern und für die zahlreiche Vorschläge, vor allem aus den Stoffklassen der N- oder O-Acylverbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Hydrotriazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natrium-nonanoyloxy-benzolsulfonat, Natrium-isononanoyloxy-benzolsulfonat, O-acylierte Zuckerderivate, wie Pentaacetylglukose, und N-acylierte Lactame, wie N-Benzoylcaprolactam, in der Literatur bekannt geworden sind. Durch Zusatz dieser Substanzen kann die Bleichwirkung wäßriger Peroxidflotten so weit gesteigert werden, daß bereits bei Temperaturen um 60°C im wesentlichen die gleichen Wirkungen wie mit der Peroxidflotte allein bei 95°C eintreten.

Im Bemühen um energiesparende Wasch- und Bleichverfahren gewinnen in den letzten Jahren Anwendungstemperaturen deutlich unterhalb 60°C, insbesondere unterhalb 45°C bis herunter zur Kaltwassertemperatur an Bedeutung.

Bei diesen niedrigen Temperaturen läßt die Wirkung der bisher bekannten Aktivatorverbindungen in der Regel erkennbar nach. Es hat deshalb nicht an Bestrebungen gefehlt, für diesen Temperaturbereich wirksamere Aktivatoren zu entwickeln, ohne daß bis heute ein überzeugender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. Ein Ansatzpunkt dazu ergibt sich durch den Einsatz von Übergangsmetallsalzen und -komplexen, wie zum Beispiel in den europäischen Patentanmeldungen EP 392 592, EP 443 651, EP 458 397, EP 544 490 oder EP 549 271 vorgeschlagen, als sogenannte Bleichkatalysatoren. Bei diesen besteht, vermutlich wegen der hohen Reaktivität der aus ihnen und der Persauerstoffverbindung entstehenden oxidierenden Intermediate, die Gefahr der Farbveränderung gefärbter Textilien und im Extremfall der oxidativen Textilschädigung. In der europäischen Patentanmeldung EP 272 030 werden Cobalt(III)-Komplexe mit Ammoniak-Liganden, die außerdem beliebige weitere ein-, zwei-, drei- und/oder vierzählige Liganden aufweisen können, als Aktivatoren für H_2O_2 beschrieben. Aus der europäischen Patentanmeldung EP 630 964 sind bestimmte Mangankomplexe bekannt, welche keinen ausgeprägten Effekt hinsichtlich einer Bleichverstärkung von Persauerstoffverbindungen haben und gefärbte Textilfasern nicht entfärben, aber die Bleiche von in Waschlaugen befindlichem, von der Faser abgelöstem Schmutz oder Farbstoff bewirken können. Aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 16 438 sind Mangan-, Kupfer- und Kobalt-Komplexe bekannt, welche Liganden aus einer Vielzahl von Stoffgruppen tragen können und als Bleich- und Oxidationskatalysatoren verwendet werden sollen. Auch die Kombination konventioneller, unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäuren ergebenden Bleichaktivatoren mit Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren ist, zum Beispiel in der internationalen Patentanmeldung WO 95/27775, vorgeschlagen worden.

Auch die vorliegende Erfindung hat die Verbesserung der Oxidations- und Bleichwirkung anorganischer Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 80°C, insbesondere im Temperaturbereich von ca. 15°C bis 45°C, zum Ziel.

Es wurde nun gefunden, daß die bleichende Wirkung der üblichen Kombinationen aus Bleichmittel auf Persauerstoffbasis mit unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernden Bleichaktivatoren unerwartet stark erhöht werden kann, wenn man Übergangsmetallkomplexe zusetzt, die elektrochemisch in bestimmten Potentialbereichen mit möglichst hoher Stromdichte oxidierbar sind.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Systems aus unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung und Übergangsmetallkomplexverbindungen, die elektrochemisch im Potentialbereich von 0,8 V bis 1,4 V, jeweils bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode, mit maximalen Stromdichten von mindestens 5 mA/cm² oxidierbar sind, als Aktivator für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.

Die elektrochemischen Messungen zur Ermittlung des Stromdichte-Maximums im angegebenen Potentialbereich können in bekannter Weise unter Verwendung einer elektrochemischen Standardmeßzelle mit Hilfe einer Dreielektrodenanordnung bestehend aus einer Meßelektrode, vorzugsweise aus Gold, einer Gegenelektrode, vorzugsweise ebenfalls aus Gold, und einer üblichen Referenzelektrode, bei 25°C in ca. 1 mmolarer Lösung der zu untersuchenden Übergangsmetallverbindung in ca. 0,1 molarer Leitsalzlösung durchgeführt werden.

Das System aus unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Substanz und den speziellen Übergangsmetallkomplexen wird vorzugsweise zum Bleichen von Farbandschmutzungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wäßriger, tensidhaltiger Flotte, verwendet. Die Formulierung "Bleichen von Farbandschmutzungen" ist dabei in ihrer weitesten Bedeutung zu verstehen und umfaßt sowohl das Bleichen von sich auf dem Textil befindendem Schmutz, das Bleichen von in der Waschflotte befindlichem, vom Textil abgelöstem Schmutz als auch das oxidative Zerstören von sich in der Waschflotte befindenden Textilfarben, die sich unter

den Waschbedingungen von Textilien ablösen, bevor sie auf andersfarbige Textilien aufziehen können.

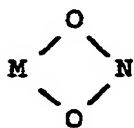
Eine weiter bevorzugte Anwendungsform gemäß der Erfindung ist die Verwendung des Systems aus unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Substanz und den speziellen Übergangsmetallkomplexen in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Ansammlungen. Auch dabei wird unter dem Begriff der Bleiche sowohl das Bleichen von sich auf der harten Oberfläche befindendem Schmutz, insbesondere Tee, als auch das Bleichen von in der Geschirrspülflotte befindlichem, von der harten Oberfläche abgelösten Schmutz verstanden.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die das obengenannte System enthalten und ein Verfahren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen unter Einsatz eines derartigen Systems.

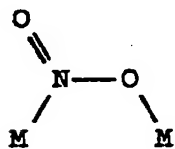
Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren und im Rahmen einer erfindungsgemäßen Verwendung kann das System aus unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Substanz und den speziellen Übergangsmetallkomplexen im Sinne eines Aktivators überall dort eingesetzt werden, wo es auf eine besondere Steigerung der Oxidationswirkung der Persauerstoffverbindungen bei niedrigen Temperaturen ankommt, beispielsweise bei der Bleiche von Textilien oder Haaren, bei der Oxidation organischer oder anorganischer Zwischenprodukte und bei der Desinfektion.

Die erfindungsgemäß geeigneten Übergangsmetallkomplexe, die elektrochemisch im Potentialbereich von 0,8 V bis 1,4 V mit maximalen Stromdichten von mindestens 5 mA/cm² vorzugsweise mindestens 10 mA/cm² und insbesondere im Bereich von 12 mA/cm² bis 25 mA/cm² oxidierbar sind, werden vorzugsweise unter den Cobalt-, Eisen-, Kupfer-, Mangan- und Rutheniumkomplexen, insbesondere unter den Komplex-Verbindungen des dreiwertigen Cobalts, ausgewählt. Als Liganden in den erfindungsgemäß brauchbaren Übergangsmetallkomplexen kommen übliche Substanzen sowohl anorganischer als auch organischer Natur in Frage, welche die erfindungswesentliche Oxidierbarkeit nicht negativ beeinflussen. Zu den organischen Liganden gehören neben Carboxylaten insbesondere Verbindungen mit primären, sekundären und/oder tertiären Amin- und/oder Alkohol-Funktionen. Zu den anorganischen Neutralliganden gehören insbesondere Ammoniak und Wasser. Insbesondere bei den Co(III)-Komplexen, bei denen das Zentralatom normalerweise mit der Koordinationszahl 6 vorliegt, ist die Anwesenheit mindestens 1 Ammoniak-Liganden bevorzugt. Falls nicht sämtliche Koordinationsstellen des Übergangsmetallzentralatoms durch Neutralliganden besetzt sind, enthält ein in dem System gemäß der Erfindung zu verwendender Komplex weitere, vorzugsweise anionische und unter diesen insbesondere einzählige Liganden. Zu diesen gehören insbesondere die Halogenide, vorzugsweise Chlorid, und die (NO₂)⁻-Gruppe.

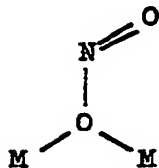
Unter einer (NO₂)⁻-Gruppe soll im vorliegenden Fall ein Nitro-Ligand, der über das Stickstoffatom an das Übergangsmetall gebunden ist, oder ein Nitrito-Ligand, der über ein Sauerstoffatom an das Übergangsmetall gebunden ist, verstanden werden. Die (NO₂)⁻-Gruppe kann an ein Übergangsmetall M auch chelatbildend



gebunden sein. Sie kann auch zwei Übergangsmetallatome asymmetrisch verbrücken



oder η¹-O-verbrücken:



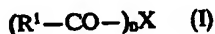
Außer den genannten Neutral- sowie Ammoniak- und Nitro- beziehungsweise Nitrito-Liganden können die im Aktivatorsystem gemäß der Erfindung zu verwendenden Übergangsmetallkomplexe noch weitere, in der Regel einfacher aufgebaute Liganden, insbesondere ein- oder mehrwertige Anionliganden, tragen. In Frage kommen beispielsweise Nitrat, Acetat, Formiat, Citrat, Perchlorat und die Halogenide wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid sowie komplexe Anionen wie Hexafluorophosphat. Die Anionliganden sollen für den Ladungsausgleich zwischen Übergangsmetall-Zentralatom und dem Ligandensystem sorgen. Auch die Anwesen-

heit von Oxo-Liganden, Peroxo-Liganden und Imino-Liganden ist möglich. Derartige Liganden können auch verbrückend wirken, so daß mehrkernige Komplexe entstehen. Diese enthalten vorzugsweise pro Übergangsmetallatom mindestens 1 Ammoniak-Liganden und/oder mindestens 1 $(\text{NO}_2)^-$ -Gruppe. Im Falle verbrückter, zweikerniger Komplexe müssen nicht beide Metallatome im Komplex gleich sein. Der Einsatz zweikerniger Komplexe, in denen die beiden Übergangsmetallzentralatome unterschiedlich Oxidationszahlen aufweisen, ist möglich.

Falls Anionliganden fehlen oder die Anwesenheit von Anionliganden nicht zum Ladungsausgleich im Komplex führt, sind in den gemäß der Erfindung zu verwendenden Übergangsmetallkomplex-Verbindungen anionische Gegenionen anwesend, die den kationischen Übergangsmetall-Komplex neutralisieren. Zu diesen anionischen Gegenionen gehören insbesondere Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat, die Halogenide wie Chlorid oder die Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat.

Zu den bevorzugten Übergangsmetallkomplex-Verbindungen in den erfindungsgemäß zu verwendenden Systemen gehören Nitropentammin-cobalt(III)-chlorid, Nitritopentammincobalt(III)-chlorid, Hexammincobalt(III)-chlorid und Chloropentammin-cobalt(III)-chlorid sowie der Peroxo-Komplex $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_4$.

Die zweite Komponente des erfindungsgemäß zu verwendenden Systems besteht aus einer eine Peroxocarbonsäure liefernden Substanz. Zu diesen gehören die eingangs zitierten üblichen Bleichaktivatoren. Vorzugsweise handelt es sich um Verbindungen, die in der Lage sind, bei der Perhydrolyse Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 18, insbesondere 2 bis 12 C-Atomen abzuspalten. Peroxocarbonsäuren abspaltende Verbindungen werden vorzugsweise aus den Verbindungen nach Formel (I),



in der R^1 für einen Aryl-, Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylrest mit 1 bis 17 C-Atomen, n für eine Zahl von 1 bis 4 und X für eine Sauerstoff- und/oder stickstoffhaltige Abgangsgruppe mit direkter Bindung zwischen Sauerstoff und/oder Stickstoff einerseits und der Acylgruppe $\text{R}^1-\text{CO}-$ andererseits steht, sowie deren Gemischen ausgewählt. Bevorzugt sind die Verbindungen nach Formel (I) mit $\text{R}^1 = \text{Phenyl}$, C_1 - bis C_{11} -Alkyl, 9-Decenyl und deren Gemische, wobei die Alkylreste linear oder verzweigt sein können. Unter den Verbindungen der Formel (I) mit linearen Alkylresten sind solche mit 1 bis 9 C-Atomen besonders bevorzugt. Die erfindungsgemäß in Kombination mit Übergangsmetallkomplexen zu verwendenden Verbindungen gemäß Formel (I) können durch O- beziehungsweise N-Acylierung mit reaktiven $\text{R}^1-\text{CO}-$ -Derivaten, beispielsweise Säurechloriden, der entsprechenden unsubstituierten Verbindungen H_nX nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Bevorzugte stickstoffhaltige Abgangsgruppen X sind solche, in denen der Stickstoff neben der abzuspaltenen Acylgruppe $\text{R}^1-\text{CO}-$ mindestens eine weitere Acylgruppe trägt. Beispiele für derartige Verbindungen gemäß Formel (I) sind die Triacylierungsprodukte von Ammoniak und die Diacylierungsprodukte von primären Aminogruppen, wie diejenigen von Ethylendiamin. Falls es sich bei der genannten mindestens einen weiteren Acylgruppe nicht ebenfalls um einen Acylrest $\text{R}^1-\text{CO}-$ handelt, ist bevorzugt, wenn sie eine dermaßen abgestufte Perhydrolyseaktivität aufweist, daß sich unter den Anwendungsbedingungen im wesentlichen nur aus der Gruppe $\text{R}^1-\text{CO}-$ die entsprechende Peroxocarbonsäure bildet. Dies kann dadurch erreicht werden, daß in der Verbindung gemäß Formel (I) der die Gruppe $\text{R}^1-\text{CO}-$ tragende Stickstoff außerdem Teil einer cyclischen Amid- oder Imidstruktur ist. Letztgenannte Verbindungen können als Acylamide beziehungsweise Acylimide bezeichnet werden, wobei sich der Namensteil "Acyl" auf die Gruppe $\text{R}^1-\text{CO}-$ bezieht. Der Amidteil derartiger Acylamide besteht vorzugsweise aus einer gegebenenfalls substituierten Capro- oder Valerolactam-Gruppe und der Imidteil solcher Acylimide besteht vorzugsweise aus einer Succinimid-, Maleinimid- oder Phthalimid-Gruppe, welche Gruppen gegebenenfalls C_1 - bis C_4 -Alkyl-, Hydroxyl-, COOH - und/oder SO_3H -Substituenten tragen können, wobei letztgenannte Substituentengruppen auch in Form ihrer Salze vorliegen können. Unter den Acylimiden ist N-Nonanoyl- und N-Isononanoyl-succinimid besonders bevorzugt.

Beispiele für geeignete Verbindungen sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), acylierte Glykolyurile, insbesondere Tetraacetylglukoluril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acyliertes Sorbit und Mannit, acylierte Phenolsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Mischungen von verschiedenen Peroxocarbonsäuren abspaltenden Verbindungen, insbesondere solchen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 5 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben, mit solchen, die unter Perhydrolysebedingungen lineare oder verzweigte Peroxocarbonsäuren mit 6 bis 18 C-Atomen, insbesondere 7 bis 12 C-Atomen ergeben, werden in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung eingesetzt. Zusätzlich zur oder anstatt der Peroxocarbonsäure-liefernden Substanz kann auch direkt die entsprechende Peroxocarbonsäure eingesetzt werden.

Im erfindungsgemäß zu verwendenden aktivierenden System liegt das Gewichtsverhältnis von Peroxocarbonsäure-abspaltender Substanz zu Übergangsmetall vorzugsweise im Bereich von 100 000 : 1 bis 1000 : 1, insbesondere von 50 000 : 1 bis 2500 : 1.

Die erfindungsgemäße Verwendung besteht im wesentlichen darin, Bedingungen zu schaffen, unter denen die Persauerstoffverbindung und das aktivierende System gemäß der Erfindung miteinander reagieren können, mit dem Ziel, stärker oxidierend wirkende Folgeprodukte zu erhalten. Solche Bedingungen liegen insbesondere dann vor, wenn die Reaktionspartner in wäßriger Lösung aufeinandertreffen. Dies kann durch separate Zugabe der Persauerstoffverbindung und des aktivierenden Systems beziehungsweise beider Komponenten des aktivie-

renden Systems in separater Form zu einer gegebenenfalls wasch- oder reinigungsmittelhaltigen Lösung geschehen. Besonders vorteilhaft wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittels, das das aktivierende System und gegebenenfalls ein peroxidisches Oxidationsmittel enthält, durchgeführt. Die Persauerstoffverbindung kann auch separat, in Substanz oder als vorzugsweise wäßrige Lösung oder Suspension, zur Wasch-, Reinigungs- beziehungsweise Desinfektionslösung zugegeben werden, wenn ein persauerstofffreies Mittel verwendet wird.

Je nach Verwendungszweck können die Bedingungen weit variiert werden. So kommen neben rein wäßrigen Lösungen auch Mischungen aus Wasser und geeigneten organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium in Frage. Die Einsatzmengen an Persauerstoffverbindungen werden im allgemeinen so gewählt, daß in den Lösungen zwischen 10 ppm und 10% Aktivsauerstoff, vorzugsweise zwischen 50 und 5000 ppm Aktivsauerstoff vorhanden sind. Auch die verwendete Menge an aktivierendem System hängt vom Anwendungszweck ab. Je nach gewünschtem Aktivierungsgrad wird soviel des erfindungsgemäß zu verwendenden Systems eingesetzt, daß 0,00001 Mol bis 0,025 Mol, vorzugsweise 0,0001 Mol bis 0,002 Mol Übergangsmetall pro Mol Persauerstoffverbindung zum Einsatz kommen, doch können in besonderen Fällen diese Grenzen auch über- oder unterschritten werden.

Ein erfindungsgemäßes Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel enthält vorzugsweise eine solche Menge an erfindungsgemäß zu verwendendem aktivierendem System, daß 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% der Übergangsmetallkomplexverbindung neben üblichen, mit dem aktivierenden System verträglichen Inhaltsstoffen enthalten ist. Das erfindungsgemäß zu verwendende aktivierende System oder dessen Komponenten kann beziehungsweise können in im Prinzip bekannter Weise an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein.

Die erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, die als insbesondere pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen können, können außer dem erfindungsgemäß zu verwendenden System im Prinzip alle bekannten und in derartigen Mitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können insbesondere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, organische und/oder insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, zusätzliche Persauerstoff-Aktivatoren, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Ein erfindungsgemäßes Desinfektionsmittel kann zur Verstärkung der Desinfektionswirkung gegenüber speziellen Keimen zusätzlich zu den bisher genannten Inhaltsstoffen übliche antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Derartige antimikrobielle Zusatzstoffe sind in den erfindungsgemäßen Desinfektionsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthalten.

Zusätzlich zu den Übergangsmetall-Bleichkatalysatoren, die im genannten Potentialbereich mit den gemäß der Erfindung erforderlich hohen Stromdichten oxidierbar sind, können übliche als Bleichaktivatoren bekannte Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können ein oder mehrere Tenside enthalten, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfatierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxyierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkylsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

Derartige Tenside sind in den erfindungsgemäßen Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten, während die erfindungsgemäßen Desinfektionsmittel wie auch erfindungsgemäße Mittel zur Reinigung von Geschirr vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tenside, enthalten.

Als geeignete Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere organische Persäuren beziehungsweise persäure Salze organischer Säuren, wie Phthalimidopercapronsäure, Perbenzoesäure oder Salze der Diperdodecandisäure, Wasserstoffperoxid und unter den Waschbeziehungsweise Reinigungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Percarbonat und/oder Persilikat, in Betracht. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Die Persauerstoffverbindungen können als solche oder in Form dieser enthaltenden Mittel, die prinzipiell alle üblichen Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittelbestandteile enthalten können, zu der Wasch- beziehungsweise Reinigungslauge zugegeben werden. Besonders bevorzugt wird Alkalipercarbonat, Alkaliperborat-Monohydrat oder Wasserstoffperoxid in Form wäßriger Lösungen, die 3 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthalten, eingesetzt. Falls ein

erfindungsgemäßes Wasch- oder Reinigungsmittel Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese in Mengen von vorzugsweise bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorhanden, während in den erfindungsgemäß n Desinfektionsmitteln vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, an Persauerstoffverbindungen enthalten sind.

5 Ein erfindungsgemäßes Mittel enthält vorzugsweise mindestens einen wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrotriessigsäure und Ethylndiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Amintris(methylenphosphonsäure), Ethylendi-
10 amintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der
15 Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder ein Vinylalkohol-Derivat oder ein Kohlenhydrat
20 enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C_3 - C_6 -Carbonsäure und vorzugsweise von einer C_3 - C_4 -Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C_4 - C_6 -Dicarbonsäure, vorzugsweise einer C_4 - C_6 -Dicarbonsäure sein, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist. Die dritte monomere Einheit wird in diesem Fall von Vinylalkohol und/oder vorzugsweise einem veresterten Vinylalkohol gebildet. Insbesondere sind Vinylalkohol-Derivate bevorzugt, welche einen Ester aus
25 kurzkettigen Carbonsäuren, beispielsweise von C_1 - C_4 -Carbonsäuren, mit Vinylalkohol darstellen. Bevorzugte Polymere enthalten dabei 60 Gew.-% bis 95 Gew.-%, insbesondere 70 Gew.-% bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure bzw. Acrylat, und Maleinsäure bzw. Maleat sowie 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% Vinylalkohol und/oder Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Polymere, in denen das Gewichtsverhältnis von (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat zu Maleinsäure beziehungsweise Maleat zwischen 1 : 1 und 4 : 1, vorzugsweise zwischen
35 2 : 1 und 3 : 1 und insbesondere 2 : 1 und 2,5 : 1 liegt. Dabei sind sowohl die Mengen als auch die Gewichtsverhältnisse auf die Säuren bezogen. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann auch ein Derivat einer Allylsulfonsäure sein, die in 2-Stellung mit einem Alkylrest, vorzugsweise mit einem C_1 - C_4 -Alkylrest, oder einem aromatischen Rest, der sich vorzugsweise von Benzol oder Benzol-Derivaten ableitet, substituiert ist. Bevorzugte Terpolymere enthalten dabei 40 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere 45 bis 55 Gew.-% (Meth)acrylsäure beziehungsweise (Meth)acrylat, besonders bevorzugt Acrylsäure beziehungsweise Acrylat, 10 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 25 Gew.-% Methallylsulfonsäure bzw. Methallylsulfonat und als drittes Monomer 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% eines Kohlenhydrats. Dieses Kohlenhydrat kann dabei beispielsweise ein Mono-, Di-, Oligo- oder Polysaccharid sein, wobei Mono-, Di- oder Oligosaccharide bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Saccharose. Durch den Einsatz des
45 dritten Monomers werden vermutlich Sollbruchstellen in das Polymer eingebaut, die für die gute biologische Abbaubarkeit des Polymers verantwortlich sind. Diese Terpolymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 200 000, vorzugsweise zwischen 200 und 50 000 und insbesondere zwischen 3000 und 10 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und
50 als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Herstellung flüssiger Mittel, in Form wäbriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäbriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze,
55 eingesetzt.

Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen, insbesondere wasserhaltigen, erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt.

60 Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über
65 30 μm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 μm . Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden

kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm.

Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den erfindungsgemäßen Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO_2 unter 0,95, insbesondere von 1 : 1,1 bis 1 : 12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 2 bis 1 : 2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1 : 1,9 bis 1 : 2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$) bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ -Natriumdisilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfindungsgemäßer Mittel eingesetzt. Falls als zusätzliche Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 2 : 1.

Buildersubstanzen sind in den erfindungsgemäßen Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten, während die erfindungsgemäßen Desinfektionsmittel vorzugsweise frei von den lediglich die Komponenten der Wasserhärte komplexierenden Buildersubstanzen sind und bevorzugt nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, an schwermetallkomplexierenden Stoffen, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Aminopolycarbonsäuren, Aminopolyphosphonsäuren und Hydroxypolyphosphonsäuren und deren wasserlösliche Salze sowie deren Gemische, enthalten.

Als in den Mitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Hemicellulase, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 2 Gew.-%, enthalten.

Zu den in den erfindungsgemäßen Mitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diöle mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in den erfindungsgemäßen Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel System- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen festen Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann in im Prinzip bekannter Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindung und Bleichkatalysator gegebenenfalls später zugesetzt werden. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Mittel mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 486 592 bekanntes, einen Extrusionsschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Erfindungsgemäße Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel in Form wässriger oder sonstige übliche Lösungsmittel enthaltender Lösungen werden besonders vorteilhaft durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt. In einer bevorzugten Ausführung von Mitteln für die insbesondere maschinelle Reinigung von Geschirr sind diese tablettentförmig und können in Anlehnung an die in den europäischen Patentschriften EP 0 579 659 und EP 0 591 282 offenbarten

Verfahren hergestellt werden.

Beispiele

Beispiel 1

In einer elektrochemischen Standardmeßzelle bei einer Temperatur von 25°C unter Einleiten eines Stickstoffstroms wurde die Oxidierbarkeit verschiedener Übergangsmetallkomplex-Verbindungen gemessen. Eingesetzt wurde eine Dreielektrodenanordnung bestehend aus einer MeBelektrode aus Gold, einer Gegenelektrode aus Gold und einer üblichen Referenzelektrode. Die Untersuchungslösung enthielt jeweils 1 mmol/l der zu untersuchenden Komplexverbindung 0,1 mol/l Natriumborat als Leitsalz. Das Potential der MeBelektrode wurde in einem Bereich von 0,6 V bis 1,4 V, bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode, mit einer Geschwindigkeit von 20 mV/s variiert. Getestet wurde Nitritopentammincobalt(III)-chlorid (B1) neben der aus der deutschen Patentanmeldung 196 05 688.8 bekannten Komplexverbindung $[\text{Mn}_2(\text{tpa})_2(\text{OAc})_2(\text{OAc})_2]$ (V1). Im Bereich von 0,8 V bis 1,4 V traten die in der nachfolgenden Tabelle 1 angegebenen maximalen Stromdichten auf.

Tabelle 1

Maximale Stromdichte

Komplex	maximale Stromdichte [mA/cm ²]
B1	> 10
V1	0,5

Beispiel 2

In einem Launderometer wurde unter Verwendung eines bleichaktivatorfreien Waschmittels W1, enthaltend 16 Gew.-% Natriumperborat-Monohydrat, ein mit Tee verunreinigtes Gewebe aus weißer Baumwolle bei 30°C 20 Minuten gewaschen. Nach Spülen und Trocknen wurde die Remission (Meßwellenlänge 460 nm) des augenscheinlich sauberen Testgewebes photometrisch bestimmt. Zusätzlich wurden in gleicher Dosierung ein Mittel W2, das 3 Gew.-% TAED und 97 Gew.-% W1 enthielt, ein Mittel W3, das W1 und 50 ppm (Gewichtsteile, bezogen auf Co) B1 enthielt, ein erfindungsgemäßes Mittel M1, das 3 Gew.-% TAED und 97 Gew.-% W3 enthielt, ein Mittel W4, das W1 und 50 ppm (Gewichtsteile, bezogen auf Mn) V1 enthielt, und ein Mittel W5, das 3 Gew.-% TAED und 97 Gew.-% W4 enthielt, unter den gleichen Bedingungen getestet. Die in der nachfolgenden Tabelle 2 angegebenen Remissionswerte zeigen, daß Komplexverbindungen, die im angegebenen Potentialbereich mit hoher Stromdichte oxidierbar sind, in Kombination mit Peroxycarbonsäure-liefernden Substanzen synergistische Bleicheffekte zeigen (M1 im Vergleich zu W2 und W3). Dieser Synergismus tritt bei anderen Komplexverbindungen nicht auf (W5 im Vergleich zu W2 und W4).

Tabelle 2

Remissionswerte[%]

Mittel	Remission
-	36,9
W1	56,0
W2	63,1
W3	56,2
W4	56,0
W5	62,9
M1	65,1

Beispiel 3

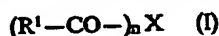
Zur Herstellung standardisierter Teebeläge wurden Teetassen in eine 70°C warme Teelösung 25 mal eingetaucht. Anschließend wurde jeweils etwas der Teelösung in jede Teetasse gegeben und die Tasse im Trockenschrank getrocknet. In einer Geschirrspülmaschine Miele® G 5900 (Dosierungen von jeweils 20 g Mittel im 55°C-Programm, Wasserhärte 14°dH bis 16°dH) wurden jeweils 8 der mit Teebelägen versehenen Tassen gespült und die Belagsentfernung anschließend visuell auf einer Skala von 0 (= unverändert sehr starker Belag) bis 10 (= kein Belag) benotet. Eingesetzt wurden ein bleichaktivatorfreies niederalkalisches Geschirrspülmittel, das 12 Gew.-% Natriumpercarbonat enthielt (G1), ein Mittel G2, das 98 Gew.-% G1 und 2 Gew.-% TAED enthielt, ein Mittel G3, das G1 und 50 ppm (Gewichtsteile, bezogen auf Co) des Cobaltkomplexes B1 enthielt, ein Mittel M2, das G2 und 50 ppm (Gewichtsteile, bezogen auf Co) des Cobaltkomplexes B1 enthielt, ein Mittel G4, das G1 und 50 ppm (Gewichtsteile, bezogen auf Mn) des Mangancomplex V1 enthielt, und ein Mittel G5, das G2 und 50 ppm (Gewichtsteile, bezogen auf Mn) des Mangancomplex V1 enthielt. Die in der nachfolgenden Tabelle 3 angegebene Note des erfindungsgemäßen Mittels (M2) liegt signifikant besser als der Wert für das einen erfindungsgemäß nicht brauchbaren Übergangsmetallkomplex enthaltende Vergleichsprodukt G5.

Tabelle 3

Noten für die Teereinigung

Mittel	Note
G1	2
G2	3
G3	2
G4	3
G5	3
M2	7

1. Verwendung eines Systems aus unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung und Übergangsmetallkomplexverbindungen, die elektrochemisch im Potentialbereich von 0,8 V bis 1,4 V mit maximalen Stromdichten von mindestens 5 mA/cm² oxidierbar sind, als Aktivator für insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen in Oxidations-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionslösungen.
2. Verwendung eines Systems aus unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung und Übergangsmetallkomplexverbindungen, die elektrochemisch im Potentialbereich von 0,8 V bis 1,4 V mit maximalen Stromdichten von mindestens 5 mA/cm² oxidierbar sind, zum Bleichen von Farban-
schmutzungen beim Waschen von Textilien, insbesondere in wäßriger, tensidhaltiger Flotte.
3. Verwendung eines Systems aus unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung und Übergangsmetallkomplexverbindungen, die elektrochemisch im Potentialbereich von 0,8 V bis 1,4 V mit maximalen Stromdichten von mindestens 5 mA/cm² oxidierbar sind, in Reinigungslösungen für harte Oberflächen, insbesondere für Geschirr, zum Bleichen von gefärbten Anschmutzungen.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallkomplexverbindung im Potentialbereich von 0,8 V bis 1,4 V mit maximalen Stromdichten von mindestens 10 mA/cm² und insbesondere im Bereich von 12 mA/cm² bis 25 mA/cm² oxidierbar ist.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallkomplexverbindung unter den Cobalt-, Eisen-, Kupfer-, Mangan- und Rutheniumkomplexen, insbesondere unter den Komplex-Verbindungen des dreiwertigen Cobalts, ausgewählt wird.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Übergangsmetallkomplex anorganische Neutralliganden, insbesondere mindestens 1 Ammoniak-Liganden, enthält.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Übergangsmetallkomplex ein- oder mehrwertige Anionliganden, insbesondere ausgewählt aus Nitrit, Nitrat, Acetat, Formiat, Citrat, Perchlorat, Halogenid wie Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid sowie komplexen Anionen wie Hexafluorophosphat, enthält.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplex kationisch ist und anionische Gegenionen, insbesondere ausgewählt aus Nitrat, Hydroxid, Hexafluorophosphat, Sulfat, Chlorat, Perchlorat, den Halogeniden wie Chlorid oder den Anionen von Carbonsäuren wie Formiat, Acetat, Benzoat oder Citrat, anwesend sind, die den kationischen Komplex neutralisieren.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernde Verbindung in der Lage ist, bei der Perhydrolyse eine Peroxocarbonsäure mit 1 bis 18, insbesondere 2 bis 12 C-Atomen abzuspalten.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die unter Perhydrolysebedingungen absaltende Verbindung aus den Verbindungen nach Formel (I),



in der R¹ für einen Aryl-, Alkyl-, Alkenyl- oder Cycloalkylrest mit 1 bis 17 C-Atomen, n für eine Zahl von 1 bis 4 und X für eine Sauerstoff- und/oder stickstoffhaltige Abgangsgruppe mit direkter Bindung zwischen Sauerstoff und/oder Stickstoff einerseits und der Acylgruppe R¹-CO andererseits steht, sowie deren Gemischen ausgewählt wird.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verbindung nach Formel (I) R¹ = Phenyl, C₁- bis C₁₁-Alkyl oder 9-Decenyl ist.
12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß im aktivierenden System das Gewichtsverhältnis von Peroxocarbonsäure-absaltender Substanz zu Übergangsmetall im Bereich von 100 000 : 1 bis 1000 : 1, insbesondere von 50 000 : 1 bis 2500 : 1 liegt.
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die zu aktivierende Persauerstoffverbindung aus der Gruppe umfassend organische Persäuren, Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische ausgewählt wird.
14. Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß es ein System aus unter Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsäure-liefernder Verbindung und Übergangsmetallkomplexverbindungen, die elektrochemisch im Potentialbereich von 0,8 V bis 1,4 V mit maximalen Stromdichten von mindestens 5 mA/cm² oxidierbar sind, enthält.
15. Mittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es eine solche Menge des aktivierenden Systems enthält, daß 0,0025 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, insbesondere 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% der Übergangsmetallkomplexverbindung enthalten ist.
16. Mittel nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 8 bis 30 Gew.-% anionisches und/oder nichtionisches Tensid, bis zu 60 Gew.-%, insbesondere 5 bis 40 Gew.-% Buildersubstanz, bis zu 2 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 0,7 Gew.-%, Enzym, bis zu 30 Gew.-%, insbesondere 6 bis 20 Gew.-%, organisches Lösungsmittel aus der Gruppe umfassend Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen sowie deren Gemische und die aus diesen Verbindungsklassen ableitbaren Ether und bis zu 20 Gew.-%, insbesondere 1,2- bis 17 Gew.-% pH-Regulator enthält.
17. Mittel nach Anspruch 14 oder 15 zur insbesondere maschinellen Reinigung von Geschirr, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tensid enthält.
18. Desinfektionsmittel nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-% Tensid und/oder antimikrobielle Zusatzstoff in Mengen bis zu 10 Gew.-%, insbesondere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, enthält.

19. Mittel nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich zu den genannten Bestandteilen bis zu 50 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Persauerstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Wasserstoffperoxid, Perborat und Percarbonat sowie deren Gemische, enthält.

20. Verfahren zur Aktivierung von Persauerstoffverbindungen unter Einsatz eines Systems aus unter 5 Perhydrolysebedingungen Peroxocarbonsaure-liefernder Verbindung und Übergangsmetallkomplexverbindungen, die elektrochemisch im Potentialbereich von 0,8 V bis 1,4 V mit maximalen Stromdichten von mindestens 5 mA/cm² aktivierbar sind.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -
